

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : HARLE, Virginie, et al

Serial No. :

Filed : 1 AUGUST 2003

For : CATALYST BASED ON A GROUP VI METAL AND A GROUP VIII METAL AT LEAST PARTIALLY PRESENT IN THE FORM OF HETEROPOLYANIONS IN THE OXIDE PRECURSOR

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

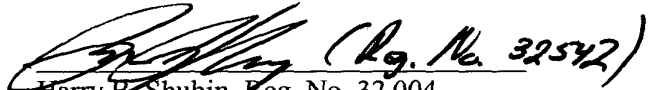
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s), benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0209840	1 AUGUST 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

 (Reg. No. 32542)
Harry B. Shubin, Reg. No. 32,004
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2095

Date: 1 August 2003



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JAN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 G W / 010501

REMISE DES PIÈCES DATE 01/08/2002 LIEU 93 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 1 AOUT 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) CATALHPL-IB/SH		Réservé à l'INPI 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ELMALEH Alfred INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 & 4, avenue de Bois Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATALYSEUR A BASE DE METAUX DU GROUPE VI ET DU GROUPE VIII PRESENTS AU MOINS EN PARTIE SOUS LA FORME D'HETEROPOLYANIONS DANS LE PRECURSEUR OXYDE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4, avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL-MALMAISON	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.60.00 N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

La présente invention se rapporte au domaine des catalyseurs contenant au moins un élément du groupe VI et au moins un élément du groupe VIII et éventuellement associés à une matrice poreuse. L'une des caractéristiques essentielles des catalyseurs visées par la présente invention est la présence, au moins en partie, desdits éléments des groupes VI et VIII sous la forme d'un hétéropolyanion dans le précurseur oxyde utilisé pour la préparation desdits catalyseurs. L'association au sein de la même molécule d'hétéropolyanion d'au moins un élément du groupe VIII et d'au moins un élément du groupe VI confère au sein du précurseur oxyde une forte interaction entre le ou les élément(s) du groupe VIII et le ou les élément(s) du groupe VI.

La présente invention concerne également l'utilisation de tels catalyseurs pour l'hydrosulfurage et/ou l'hydroconversion de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel et plus particulièrement de charges hydrocarbonées contenant des hétéroatomes. L'hydrosulfurage inclut les réactions d'hydrogénation, hydrodénitration, hydrodésoxygénation, hydrodénitrosation, hydrodésulfuration, hydrodémétallisation, hydroisomérisation, hydrodéalkylation, déshydrogénation.

L'hydrosulfurage des charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières soufrées prend une importance de plus en plus grande dans la pratique du raffinage avec la nécessité croissante de réduire la quantité de soufre présente dans les produits pétroliers et de convertir des fractions lourdes en fractions plus légères valorisables en tant que carburants. Cet état de fait tient d'une part à l'intérêt économique de valoriser au mieux des bruts importés de plus en plus riches en fractions lourdes, pauvres en hydrogène et riches en hétéroatomes, dont l'azote et le soufre, et d'autre part aux spécifications imposées dans les divers pays pour les carburants commerciaux.

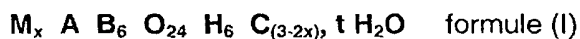
Les procédés actuels d'hydrosulfurage catalytique utilisent des catalyseurs capables de promouvoir les principales réactions utiles à la mise en œuvre de ces coupes, en particulier l'hydrogénation des noyaux aromatiques (HAR), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodénitration (HDN) et autres hydroéliminations. L'hydrosulfurage est employé pour traiter des charges telles que les essences, les gazoles, les gazoles sous vide, les résidus atmosphériques ou sous vide, désasphaltés ou non. Il est tout aussi indiqué pour le prétraitement des charges des procédés de craquage et d'hydrocraquage catalytique. Au moins une étape d'hydrosulfurage est habituellement intégrée dans chacun des schémas connus de valorisation des coupes pétrolières.

2,547,380 d'atteindre des rapports atomiques (élément du groupe VIII/élément du groupe VI) supérieurs et ainsi conduire à des catalyseurs plus performants. Cette augmentation du rapport est obtenu grâce à la présence d'au moins une partie du molybdène ou du tungstène à une valence inférieure à sa valeur normale de six telle qu'elle résulte de la composition, par exemple, de l'acide phosphomolybdique, phosphotungstique, silicomolybdique ou silicotungstique.

La demande de brevet FR-A-2,764,211 décrit la synthèse et l'utilisation d'hétéropolyanions de formule $M_x AB_{11} O_{40} M' C_{(Z-2x)}$ dans laquelle M est le cobalt ou le nickel, A est le phosphore, le silicium ou le bore et B est le molybdène ou le tungstène, M' est le cobalt, le fer, le nickel, le cuivre ou le zinc, et C est un ion H^+ ou un cation alkylammonium, x prend la valeur de 0 à 4,5, z une valeur entre 7 et 9. Cette dernière formule a pour intérêt de conduire à des rapports atomiques entre l'élément du groupe VIII et du groupe VI pouvant aller jusqu'à 0,5. Toutefois, même si le rapport (élément du groupe VIII)/(élément du groupe VI) est élevé dans ce cas, l'élément du groupe VIII est présent majoritairement sous la forme de contre ions de l'hétéropolyanion $AB_{12} O_{40}^{2x-}$. Au maximum un atome du groupe VIII (M') pour 11 atomes du groupe VI (B) se trouve au sein de la structure de l'hétéropolyanion, le restant (M) étant sous la forme de contre ion. Ainsi, le nombre d'atomes voisins du groupe VI se trouvant à proximité immédiate de l'élément du groupe VIII est limité, limitant ainsi l'interaction bénéfique entre les deux éléments.

Résumé et intérêt de l'invention

Le catalyseur selon l'invention est un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène, lesdits éléments étant au moins partiellement présents, dans le catalyseur à l'état séché, sous la forme d'au moins un hétéropolyanion dans le précurseur oxyde utilisé pour la préparation dudit catalyseur. La structure de l'hétéropolyanion associant au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène présente l'une des formules I, I', I'', I''', I'''' décrites ci-dessous.



dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel et/ou le fer et/ou le cuivre et/ou le zinc, A est un élément du groupe VIII du tableau périodique, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1 R_2 R_3 R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement

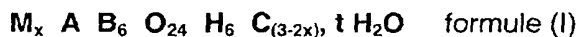
entourent les atomes du ou des éléments du groupe VIII à une distance inférieure ou égale à 3,6 angströms. Ce type de caractéristiques est facilement mis en évidence par la technique de caractérisation de spectroscopie d'absorption des rayons X. Outre cette caractéristique essentielle de présenter une forte interaction entre le ou les élément(s) du groupe VIII et le molybdène et/ou le tungstène se matérialisant par un nombre important (>2) de liaisons élément(s) du groupe VIII - Mo/W courtes ($d \leq 3,6$ angströms), lesdites structures de formule I, I', I'', I''' et I'''' présentent l'avantage de conduire à un rapport (élément(s) du groupe VIII/(Mo et/ou W)) global élevé.

De tels catalyseurs, dans lesquels, à l'état séché, le ou les élément(s) du groupe VIII et le molybdène et/ou le tungstène sont présents au moins en partie sous forme d'hétéropolyanions, conduisent à une activité catalytique dans les procédés d'hydroraffinage et d'hydroconversion, en particulier dans les procédés d'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, d'hydrodésulfuration et d'hydrodéazotation, plus importante que celle des formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette activité particulièrement élevée des catalyseurs selon l'invention est due à la forte interaction existant dans le précurseur oxyde entre le ou les élément(s) du groupe VIII et le molybdène et/ou le tungstène sous forme d'hétéropolyanions. Cette forte interaction dans le précurseur oxyde permettrait d'obtenir plus facilement et en plus grande quantité une phase sulfure mixte comme la phase mixte « CoMoS » dans le cas du couple CoMo à laquelle il est attribué la plus forte activité catalytique dans ces réactions.

Description de l'invention

L'invention concerne un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène, lesdits éléments du groupe VI et du groupe VIII étant présents au moins en partie, dans le catalyseur à l'état séché, sous la forme d'au moins un hétéropolyanion dans le précurseur oxyde utilisé pour la préparation du catalyseur.

Plus précisément, le catalyseur selon l'invention comprend au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène, lesdits éléments étant au moins en partie présents dans le catalyseur à l'état séché sous la forme d'au moins un hétéropolyanion présentant une structure de formule choisie dans le groupe constitué par les formules I, I', I'', I''' et I'''' telles que décrites ci-dessous.



groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15 et x prend une valeur comprise entre 0 et 7/2.

Dans chacune de ces structures de l'hétéropolyanion, qui associent à la fois au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène, le nombre de liaisons reliant le ou les élément(s) du groupe VIII au molybdène et/ou au tungstène et présentant une longueur inférieure ou égale à 3,6 angströms est strictement supérieur à 2, c'est-à-dire que plus de 2 atomes de molybdène et/ou de tungstène entourent les atomes du ou des éléments du groupe VIII à une distance inférieure ou égale à 3,6 angströms. Ce type de caractéristiques est facilement mis en évidence par la technique de caractérisation de spectroscopie d'absorption des rayons X. Le nombre élevé d'atomes voisins molybdène et/ou tungstène se trouvant à proximité immédiate du ou des élément(s) du groupe VIII traduit une forte interaction, dans le catalyseur selon l'invention, entre le molybdène et/ou le tungstène et le ou les élément(s) du groupe VIII.

De manière préférée, plus de 2 liaisons reliant le ou les élément(s) du groupe VIII au molybdène et/ou au tungstène présentent une longueur inférieure ou égale à 3,5 angströms dans le catalyseur à l'état séché.

L'élément A du groupe VIII présent dans la structure de l'hétéropolyanion est avantageusement le cobalt, le nickel ou le fer.

Le catalyseur selon l'invention peut se présenter sous forme massique. Sous cette forme, il renferme généralement, à l'état séché, en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, de 0,01 à 100 %, de préférence de 0,05 à 100% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 100 % d'au moins un hétéropolyanion incluant au moins un élément du groupe VIII du tableau périodique, de préférence le cobalt, le nickel ou le fer, et au moins du molybdène et/ou du tungstène et présentant une structure de formule choisie dans le groupe constitué par les formules I, I', I'' et I''' décrites ci-dessus.

Le catalyseur selon l'invention peut également se présenter sous forme supportée, c'est-à-dire qu'il comprend une matrice minérale poreuse, exerçant en particulier le rôle de support, laquelle peut en outre renfermer un tamis moléculaire zéolithique.

Le catalyseur supporté selon la présente invention renferme généralement, à l'état séché, en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 1 à 99,9 %, de préférence 5 à 99,5 % et de manière encore plus préférée 10 à 99% d'au moins une matrice minérale poreuse,
- 0,1 à 99 %, de préférence 0,5 à 95 % et de manière encore plus préférée 1 à 90% d'au moins un hétéropolyanion incluant au moins un métal du groupe VIII du tableau

coefficient d'absorption. Des oscillations sont obtenues: elles correspondent au signal de spectroscopie d'absorption des rayons X. Le traitement de ces oscillations permet d'extraire une transformée de Fourier, qui correspond à la distribution radiale des atomes autour de l'atome absorbeur.

5

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de déterminer la composition de l'échantillon (molybdène et/ou tungstène et élément(s) du groupe VIII) pour ces matériaux non cristallins. Les caractérisations sont effectuées aux seuils K du molybdène et/ou du tungstène en transmission ou en fluorescence, et K de l'élément du groupe VIII en transmission ou en fluorescence.

10

Le signal donné par la spectroscopie d'absorption des rayons X est formé d'oscillations qui permettent de caractériser l'environnement local d'un atome absorbeur (distances inter-atomiques, nombre et nature des voisins). Dans le cas présent, les paramètres à identifier sont le nombre et la nature des atomes voisins qui sont obtenus par modélisation du signal donné par la spectroscopie d'absorption des rayons X.

15

Le dépouillement des spectres d'absorption X permet de visualiser la fonction de distribution radiale des atomes autour de l'élément absorbeur par extraction de la transformée de Fourier du signal donné par la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette distribution radiale présente des pics caractéristiques. L'abscisse de ces pics est reliée à la position des atomes autour de l'atome absorbeur. L'ordonnée de ces pics est reliée au nombre et à la nature des atomes situés à la distance donnée par l'abscisse des pics considérés. La description ci-dessous est effectuée pour un système contenant le molybdène comme élément du groupe VI et le cobalt comme élément du groupe VIII, mais elle est applicable à tout solide selon l'invention.

20

Pour le molybdène, le premier pic de la transformée de Fourier correspond à l'environnement oxygène de l'atome de molybdène absorbeur, le deuxième pic correspond à l'environnement cobalt ou molybdène et cobalt autour du molybdène absorbeur. Pour le cobalt, le premier pic de la transformée de Fourier correspond à l'environnement oxygène de l'atome de cobalt absorbeur, le deuxième pic correspond à l'environnement molybdène ou molybdène et cobalt autour du cobalt absorbeur.

30

La distribution radiale d'un catalyseur selon l'invention, dans lequel à l'état séché au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène sont sous la forme d'au moins un hétéropolyanion présentant l'une des structures décrites plus haut, est qualitativement et quantitativement différente de celle d'un catalyseur de même composition globale mais ne contenant pas d'hétéropolyanions avec une telle structure.

35

Tableau I: Exemples de résultats des affinements des spectres d'absorption X
au seuil K du Co

	d (Co-Mo) (Å)	Nombre d'atomes voisins Mo
Sel $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6(\text{Co})_{3/2}$ massique	3.34	2.52
	3.59	0.60
Catalyseur $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4(\text{Co})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.97	0.52
	3.29	2.46
Catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$d > 3.6 \text{ Å}$	Affinement non réalisé

Il y a donc, dans les deux échantillons conformes à l'invention, présence de plus de 2
5 atomes voisins molybdène autour du cobalt qui sont situés à une distance inférieure à 3,6
Å, aussi bien dans le sel précurseur que sur le catalyseur conforme à l'invention. Le
catalyseur non conforme à l'invention (dernière ligne du tableau) ne contient pas de
molybdène à une distance inférieure à 3,6 Å, les premiers atomes de molybdène voisins
du cobalt étant localisés à plus de 3,6 Å.

10 Dans le cas où le catalyseur selon l'invention est un catalyseur supporté, le support est
formé d'au moins une matrice minérale poreuse, habituellement amorphe ou mal
cristallisée. Cette matrice est habituellement choisie dans le groupe formé par l'alumine,
la silice, la silice-alumine, la magnésie, l'argile, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium,
15 l'oxyde de lanthane, l'oxyde de cérium, les phosphates d'aluminium, les phosphates de
bore, ou un mélange d'au moins deux des oxydes cités ci-dessus et les combinaisons
alumine-oxyde de bore, les mélanges alumine-titane, alumine-zircone et titane-zircone.
On peut choisir également les aluminates, et par exemple les aluminates de magnésium,
de calcium, de baryum, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc,
20 les aluminates mixtes et par exemple ceux contenant au moins deux des métaux cités ci-
dessus. On peut choisir également les titanates, et par exemple les titanates de zinc,
nickel, cobalt. De manière préférée, on utilise des matrices contenant de l'alumine, sous
toutes ses formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma. On peut
aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice et des mélanges
25 d'alumine et d'oxyde de bore.

La matrice peut également renfermer, en plus d'au moins un des composés cités ci-
dessus, au moins une argile simple synthétique ou naturelle de type phyllosilicate 2:1
dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la

dans laquelle A est un élément du groupe VIII, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15.

- soit le sel de formule **$A B_6 O_{24} H_6 C_4, t H_2O$** formule (II')

dans laquelle, A est un élément du groupe VIII, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15.

- soit le sel de formule **$A_2 B_{10} O_{38} H_4 C_6, t H_2O$** formule (II'')

dans laquelle A est un ou deux élément(s) du groupe VIII, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15.

- soit le sel de formule **$A_2 B_{10} O_{38} H_4 C_8, t H_2O$** formule (II''')

dans laquelle A est un ou deux élément(s) du groupe VIII, le nickel et/ou le cobalt, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15.

- soit le sel de formule **$A_2 B_{10} O_{38} H_4 C_7, t H_2O$** formule (II''')

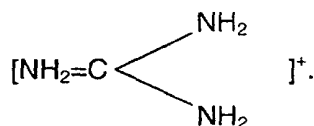
dans laquelle A est un ou deux élément(s) du groupe VIII, B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium. t est un nombre variant de 0 à 15.

La synthèse de ces sels de formule II, II', II'', II''' et II'''' consiste à mélanger une solution aqueuse de nitrate ou sulfate de A avec une solution de molybdate ou tungstate de C additionnée de peroxyde d'hydrogène. Ce mélange est chauffé entre 80 et 100°C, de préférence entre 90 et 95°C, pendant plusieurs heures, et après refroidissement, le sel désiré, qui précipite, est séparé par filtration. Pour les sels de formule II'', II''' et II''''', il est

insoluble qui précipite tandis que l'hétéropolyanion de formule (I), (I'), (I''), (I''') ou (I''') est maintenu en solution.

Si le composé (II), (II'), (II''), (II''') ou (II''') obtenu comprend exclusivement des cations alkylammonium et/ou H^+ et/ou césium et/ou potassium, la substitution par un métal choisi dans le groupe constitué par le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et le zinc peut être effectuée directement.

Dans le cadre de la présente invention, les cations C sont des cations césium, potassium, sodium, H^+ et/ou des cations ammonium (NH_4^+), et/ou des cations alkylammonium choisis dans le groupe constitué par les cations tétraalkylammonium $[(C_nH_{2n+1})_4N]^+$, les cations trialkylammonium $[(C_nH_{2n+1})_3NH]^+$, n variant de 1 à 4, les cations hydrazinium et alkylhydrazinium, et les ions guadinium



Pour échanger les cations ammonium et/ou sodium du composé (II), (II'), (II''), (II''') ou (II''') en cations alkylammonium et/ou césium et/ou potassium, les anions associés aux ions alkylammonium et/ou césium et/ou potassium sont choisis de préférence parmi les halogénures tels que chlorures, bromures et/ou iodures, mais aussi tout autre anion constituant un sel soluble d'alkylammonium et/ou de césium et/ou de potassium. Par échange, on obtient un sel d'alkylammonium et/ou de césium et/ou de potassium du composé (II), (II'), (II''), (II''') ou (II''') insoluble ou très peu soluble en milieu aqueux.

Les sels métalliques utilisés dans la deuxième étape d'échange peuvent être des perchlorates, perbromates ou periodates, ou tout autre sel soluble dont l'anion forme un composé insoluble avec les ions alkylammonium et/ou césium et/ou potassium échangés. Dans cette deuxième étape d'échange ionique, on préférera le perchlorate du métal M choisi dans le groupe constitué par le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre, le zinc, les hétéropolyanions de formule (I), (I'), (I''), (I''') ou (I''') ainsi formés restant solubles en milieu aqueux tandis que le perchlorate d'alkylammonium et/ou de césium et/ou de potassium précipite.

Dans le cadre du premier échange ionique consistant à remplacer tout ou partie des ions ammonium et/ou sodium par des ions alkylammonium et/ou césium et/ou potassium, il est possible d'utiliser le sel d'alkylammonium et/ou de césium et/ou de potassium en quantité

calciné à une température comprise entre 80 et 800°C sous atmosphère oxydante (par exemple air ou oxygène), neutre (par exemple azote ou argon) ou réductrice (par exemple hydrogène).

- 5 Avantageusement, les hétéropolyanions de formule (I), (I'), (I''), (I''') ou (I''') contenus dans les solutions d'imprégnation sont choisis dans le groupe constitué par $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Co}_3$, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Ni}_{3/2}$, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Co}_2$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Ni}_3$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Co}_4$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Co}_2$, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Ni}_2$, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Co}_{3/2}$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Ni}_2$.
- 10 La présente invention concerne aussi bien les catalyseurs à l'état séché contenant au moins un hétéropolyanion ayant l'une des structures I, I', I'', I''' ou I'''' que les catalyseurs à l'état calciné obtenus par calcination d'un catalyseur séché. Un catalyseur calciné selon la présente invention contient au moins un élément du groupe VIII, de préférence le cobalt, le nickel ou le fer, et au moins du molybdène et/ou du tungstène, dans lequel lesdits
- 15 éléments des groupes VIII et VI sont en forte interaction et est préparé à partir d'un précurseur oxyde sous la forme d'hétéropolyanions associant lesdits éléments des groupes VIII et VI et présentant une structure de formule I, I', I'', I''' ou I''', dans laquelle le nombre de liaisons reliant le ou les élément(s) du groupe VIII au molybdène et/ou au tungstène et présentant une longueur inférieure ou égale à 3,6 angströms, de préférence
- 20 inférieure ou égale à 3,5 angströms est strictement supérieur à 2. Les catalyseurs selon l'invention, soit à l'état séché soit à l'état calciné, sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration de manière à obtenir des catalyseurs de type sulfures, le traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfures avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement
- 25 d'activation par sulfuration est bien connu de l'homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

La source de soufre peut être le soufre élémentaire, le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré, les hydrocarbures soufrés tels que le diméthylsulfure, le diméthyldisulfure, les mercaptans, les composés du thiophène, les thiols, les polysulfures tels que par exemple

30 le ditiononylpolysulfure ou TPS-37 de la société ATOFINA, les coupes pétrolières riches en soufre telles que l'essence, le kérosène, le gazole, seuls ou en mélanges avec un des composés soufrés cités ci-dessus. La source de soufre préférée est l'hydrogène sulfuré ou les hydrocarbures soufrés tels que le diméthyldisulfure.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à

35 chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange

Exemple 1 : Catalyseur CoMo supporté de rapport Co/Mo = 0,41 atomes / atomes environ (comparatif)

Le molybdène et le cobalt sont co-imprégnés à sec en milieu aqueux sur un support alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commercial (Axens, 250 m²/g). Le sel précurseur du molybdène est l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, le sel précurseur du cobalt est le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La quantité de cobalt est ajustée de façon à respecter le rapport molaire Co/Mo=0,41 atomes /atomes. Après une maturation de 2 heures, les extrudés sont séchés à 100°C une nuit, puis calcinés sous oxygène à 500°C pendant 4 heures. Sur ce catalyseur non sulfuré Co-MoO₃/Al₂O₃, la teneur en oxyde de molybdène est de 8,3 % et la teneur en oxyde de cobalt est de 1,85 %, ce qui correspond à un rapport Co/Mo réel de 0,43 atomes/atomes. Ce catalyseur A est représentatif d'un catalyseur industriel et est non conforme à l'invention.

Exemple 2 : Catalyseur CoMo supporté préparé à partir de $(\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)\text{Co}_{3/2}$ et ayant un rapport Co/Mo de 0,41 atomes / atomes (conforme)

L'hétéropolyanion est initialement préparé sous forme de sel d'ammonium, selon la méthode suivante :

Dans un ballon de 2 litres, 166,72 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.135 mol) sont dissous dans 1403 cm³ d'H₂O (incolore). La solution est chauffée à 95°C, puis additionnée d'une solution obtenue à température ambiante avec 23,571 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,081 mol) et 10,80 g de H₂O₂ à 30%, complétée à 160cm³ avec de l'eau (coloration rose). La solution obtenue, de coloration noire-verdâtre est laissée à évaporer, sous agitation, jusqu'à ce qu'il reste un volume de 800 ml de solution environ. Après 12 heures de repos à température ambiante, on observe un précipité vert émeraude : $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6(\text{NH}_4)_3$ qui est alors filtré et séché sur fritté pour obtenir le sel $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6(\text{NH}_4)_3$ massique.

17,3 g d'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0,008 mol) sont dissous dans 75 cm³ d'H₂O, à température ambiante (coloration jaune, translucide). 3,924 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0,012 mol) sont ajoutés à cette solution, que l'on laisse ensuite sous agitation environ 1/2 heure (pas de changement de coloration) avant d'y ajouter 3,500 g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,012 mol). La solution obtenue est laissée sous agitation 2 heures (elle devient opaque, orangée) avant d'être filtrée sur fritté pour séparer le précipité de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (blanc jaunâtre) de la solution de $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (orange, translucide). On place la solution de $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à cristalliser au réfrigérateur en récupérant les cristaux au fur et à mesure de leur formation pour les laisser sécher à l'air et obtenir l'hydrate $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

au réfrigérateur, dans un cristalliseur. Au bout de 3 jours, on récupère des cristaux noirs de $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que l'on laisse sécher à l'air.

Le sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique, $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, est préparé selon la méthode décrite dans l'exemple 2.

8,04 g de sel d'ammonium $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4(\text{NH}_4)_6$ sont dissous dans 100 ml d'eau, à 50°C, pour obtenir une solution environ 0,05 M. Puis 17,85 g de $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation à 50°C, pendant 2 heures (coloration jaune-laiteux).
Après refroidissement à température ambiante et filtration sur fritté pour séparer le précipité de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (jaune vif), la solution du sel de cobalt $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$ (vert très sombre) est mise à cristalliser au réfrigérateur.

Une quantité suffisante du sel ainsi obtenu est ensuite dissoute pour former une solution à 1,78 mol/L en Mo. Cette solution est imprégnée à sec sur un support alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commercial. Après une maturation de 2 heures, les extrudés sont séchés à 100°C une nuit, puis calcinés sous oxygène à 500°C pendant 4 heures. Sur ce catalyseur non sulfuré $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la teneur en oxyde de molybdène est de 16,1 % et la teneur en oxyde de cobalt est de 4,2%, ce qui correspond à un rapport Co/Mo réel de 0,50 atomes/atomes.
Ce catalyseur D est représentatif d'un catalyseur CoMo conforme à l'invention.

Exemple 5 : Catalyseur NiMo supporté de rapport Ni/Mo= 0,50 atomes / atomes environ (comparatif)

Un catalyseur identique au catalyseur A de l'exemple 1 mais dans lequel le nitrate de cobalt a été remplacé par du nitrate de nickel a été préparé par la même méthode décrite dans l'exemple 1. Sur ce catalyseur non sulfuré $\text{Ni-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, la teneur en oxyde de molybdène est de 9,2 % et la teneur en oxyde de nickel est de 2,3%, ce qui correspond à un rapport Ni/Mo réel de 0,48 atomes/atomes. Ce catalyseur E est représentatif d'un catalyseur industriel et est non conforme à l'invention.

30

Exemple 6 : Catalyseur NiMo supporté préparé à partir de $(\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)\text{Ni}_2$ et de rapport Ni/Mo= 0,5 atomes / atomes (conforme)

L'hétéropolyanion est initialement préparé sous forme de sel d'ammonium, selon la méthode suivante :

Dans un ballon de 2 litres, 166,72 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.135 mol) sont dissous dans 1403 cm³ d' H_2O (incolore). La solution est chauffée à 95°C., puis additionnée d'une

- de cobalt. Après ajout de nitrate d'ammonium dans ce mélange, le sel $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$, de couleur marron, précipite. Après filtration, le solide recueilli est séché sur filtre et conservé à 0°C. On ajoute ensuite 5 g de ces cristaux à 15 ml d'une solution 1M de chlorure de tétraméthylammonium. Après agitation du mélange pendant 5 minutes, on récupère après filtration un solide de formule $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_6, 13\text{H}_2\text{O}$. On ajoute alors 4,36 g de ce composé à 11,7 ml d'une solution à 0,45M de CoClO_4 . Après un léger chauffage, une pâte est obtenue, que l'on laisse décanter quelques heures après arrêt de l'agitation, à 5°C environ. Le précipité est filtré et la solution marron contenant le composé de formule $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{Co})_3$ est récupérée.
- 10 L'alumine de l'exemple 1 est alors imprégnée à sec avec une solution comprenant le sel $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{Co})_3$ dans les proportions voulues.
- Après maturation 2 heures sous argon à température ambiante, le solide est séché sous air sec à 80°C pendant 12 heures puis calciné sous azote à 400°C pendant 4 heures.
- Sur ce catalyseur non sulfuré $\text{Co-MoO}_3\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la teneur en oxyde de molybdène est de 15,8 % et la teneur en oxyde de cobalt est de 3,0 %, ce qui correspond à un rapport
- 15 Co/Mo réel de 0,36 atomes/atomes. Ce catalyseur contient également 1,1 % poids de P_2O_5 . Ce catalyseur G est non conforme à l'invention.

Exemple 8 : Analyse des catalyseurs à l'état séché

- 20 Les catalyseurs préparés dans les exemples 1 à 7 contenant l'élément du groupe VIII et le molybdène sous forme d'hétéropolyanions ont été analysés, à l'état séché, en spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'élément du groupe VIII du tableau périodique qu'ils contiennent (Ni ou Co). Les spectres d'absorption X sont enregistrés sur 1000 eV autour de l'énergie du seuil d'absorption du nickel ou du cobalt, dans les
- 25 conditions décrites précédemment dans la description. Les résultats des affinements des spectres des différents échantillons sont rassemblés dans le tableau II. Nous avons reporté dans ce tableau les distances entre l'élément A du groupe VIII et le molybdène, et le nombre d'atomes voisins molybdène de l'élément A pour chacun des catalyseurs préparés selon les exemples 1 à 7.
- 30 De manière générale, pour tous les solides massiques et les catalyseurs supportés conformes à l'invention, à l'issue de l'affinement obtenu par spectroscopie des rayons des X, l'élément du groupe VIII présente plus de deux voisins molybdène à une distance inférieure ou égale à 3.6 Å. Ces résultats témoignent de la très forte interaction entre l'élément A du groupe VIII, à savoir la cobalt ou le nickel, et le molybdène dans les
- 35 catalyseurs B, D et F.

Tableau III : Taux de conversion du thiophène

Catalyseur	caractéristiques du catalyseur	Taux de conversion du thiophène (%)
A	CoMo : Co/Mo=0,43, 8,3% MoO ₃ (non conforme)	22
B	CoMo : Co/Mo=0,41, 9,9% MoO ₃ (invention)	27
C	CoMo : Co/Mo=0,48, 16,3% MoO ₃ (non conforme)	23
D	CoMo : Co/Mo=0,50, 16,1% MoO ₃ (invention)	38
E	NiMo : Ni/Mo=0,48, 9,2% MoO ₃ (non conforme)	25
F	NiMo : Ni/Mo=0,50, 9,2% MoO ₃ (invention)	30
G	CoMoP : Co/Mo=0,36, 15,8% MoO ₃ , 1,1% P ₂ O ₅ (non conforme)	32

On constate que les catalyseurs dans lesquels, à l'état séché, le cobalt ou le nickel sont présents sous forme d'hétéropolyanion dans le précurseur oxyde présentant l'une des structures I, I', I'', I''' ou I'''' sont plus actifs que les catalyseurs conventionnels. C'est le cas si l'on compare le catalyseur B au catalyseur A. Cela est vrai également à plus forte teneur en CoMo (catalyseurs D / C) ou avec le nickel (catalyseurs F / E). Les hétéropolyanions présentant l'une des structures I, I', I'', I''' ou I'''' utilisés pour la préparation des catalyseurs selon l'invention conduisent également à des catalyseurs plus actifs que ceux qui peuvent être préparés avec des hétéropolyanions déjà précédemment décrits dans l'état de la technique, par exemple dans FR-A-2,764,211 (catalyseur G). Pour une même teneur en phase active et malgré la présence de phosphore qui est connu pour être dopant de l'activité catalytique, le catalyseur G est moins actif que le catalyseur D selon l'invention dans lequel il existe plus de deux atomes Mo à moins de 3,6 Å (en l'occurrence 3,29 Å) des atomes de cobalt.

Exemple 10 : Test en HDS d'un gazole

L'activité catalytique du catalyseur D conforme à l'invention a été évaluée en HDS d'un gazole et sa performance a été comparée à celle du catalyseur C non conforme (tableau IV). Le gazole utilisé a les caractéristiques suivantes :

- Densité à 15°C : 0,8522
- Soufre : 1,44 % en poids
- Distillation Simulée :
 - PI : 155°C
 - 10 % : 247°C
 - 50 % : 315°C

- Densité à 20°C : 0,9365
- Soufre : 2,92 % en poids
- Azote total : 1400 ppm poids
- Distillation Simulée :

- 5
- PI : 361°C
 - 10 % : 430°C
 - 50 % : 492°C
 - 90 % : 567°C
 - PF : 598°C

10

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen d'un gazole de distillation directe auquel est additionné 2 % en poids de diméthylsulfure, le test d'hydrotraitement a été conduit dans les conditions opératoires suivantes :

- 15
- Pression totale : 12 MPa
 - Volume de catalyseur : 40 cm³
 - Température : 380 °C
 - Débit d'hydrogène : 40 l/h
 - Débit de charge : 40 cm³/h

20

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau V suivant. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur E est égale à 100 et en considérant qu'elles sont d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion en hydrodésulfuration (%HDS) est la suivante :

25

$$A_{HDS} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0,5} - 1$$

La même relation est applicable pour l'hydrodéazotation (% HDN et A_{HDN}).

Tableau V : Activité des catalyseurs en hydrotraitement de distillat sous vide

Catalyseur	A_{HDS} relative à E	A_{HDN} relative à E
E	100	100
F	140	125

Exemple 13 : Test en HDS de résidus

L'activité catalytique du catalyseur B conforme à l'invention a été étudiée en HDS d'un résidu sous vide préalablement démétaillé et sa performance a été comparée à celle du catalyseur A non conforme. La charge utilisée est un résidu de distillation sous vide d'origine Arabe léger (Aramco), préalablement partiellement démétaillé par un catalyseur d'hydrodémétallisation.

Les principales caractéristiques de ce résidu démétaillé sont reportées dans le tableau ci-dessous :

	Résidu sous vide démétaillé
Densité 15/4	0,989
Soufre (% poids)	2,3
Ni (ppm poids)	12
V (ppm poids)	18
Asphaltènes C7 (% poids)	3,9
carbone conradson CCR (% poids)	14
N (ppm poids)	3600

On traite cette charge sur une unité pilote d'hydrotraitement de résidus pétroliers comportant un réacteur à lit fixe fonctionnant en écoulement ascendant.

Après une étape de sulfuration, par circulation dans le réacteur, d'une coupe distillat sous vide contenant 2% poids de soufre à une température finale de 350°C, on opère l'unité avec le résidu atmosphérique partiellement démétaillé décrit ci-dessus. Les conditions

opératoires mises en œuvre en début d'essai sont les suivantes :

- Pression Totale : 15 MPa
- Température : 370°C
- Vitesse spatiale horaire du résidu : 0,5 h⁻¹
- Rapport de débit H₂/HC (l/l) : 1000
- Volume de catalyseur (cm³) : 40

Après 300 heures de stabilisation, les performances en hydrodésulfuration (HDS) et en réduction du CCR (HDCCR) sont calculées de la façon suivante :

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et au moins du molybdène et/ou du tungstène, lesdits éléments étant au moins en partie présents dans le catalyseur à l'état séché sous la forme d'au moins un hétéropolyanion présentant une structure de formule choisie dans le groupe constitué par $M_xAB_6O_{24}H_6C_{(3-2x)}tH_2O(I)$, $M_xAB_6O_{24}H_6C_{(4-2x)}tH_2O(I')$, $M_xA_2B_{10}O_{38}H_4C_{(6-2x)}tH_2O(I'')$, $M_xA_2B_{10}O_{38}H_4C_{(8-2x)}tH_2O(I''')$ et $M_xA_2B_{10}O_{38}H_4C_{(7-2x)}tH_2O(I''')$, dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel et/ou le fer et/ou le cuivre et/ou le zinc, A est un élément du groupe VIII du tableau périodique pour les formules I et I' et A un ou deux élément(s) du groupe VIII du tableau périodique pour les formules I'', I''' et I''', B est le molybdène et/ou le tungstène et C est un ion H^+ et/ou un ion ammonium de type $(NR_1R_2R_3R_4)^+$, avec R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, correspondant soit à un atome d'hydrogène soit à un groupement alkyl et/ou le césium et/ou le potassium et/ou le sodium, t est un nombre variant de 0 à 15 et où x prend une valeur comprise entre 0 et 3/2 dans (I), une valeur comprise entre 0 et 2 dans (I'), une valeur comprise entre 0 et 3 dans (I''), une valeur comprise entre 0 et 4 dans (I''') et une valeur comprise entre 0 et 7/2 dans (I''') et dans laquelle le nombre de liaisons reliant le ou les élément(s) du groupe VIII au molybdène et/ou au tungstène et présentant une longueur inférieure ou égale à 3,6 angströms est strictement supérieur à 2.
2. Catalyseur selon la revendication 1 tel que plus de 2 liaisons reliant le ou les élément(s) du groupe VIII au molybdène et/ou au tungstène présentent une longueur inférieure ou égale à 3,5 angströms dans le catalyseur à l'état séché
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou la revendication 2 tel que l'élément A est choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt et le fer.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3 tel qu'il renferme, à l'état séché, de 0,01 à 100% poids par rapport à la masse totale du catalyseur d'au moins un hétéropolyanion présentant une structure de formule choisie dans le groupe constitué par les formules I, I', I'', I''' et I''''.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4 tel qu'il renferme au moins une matrice minérale poreuse.
6. Catalyseur selon la revendication 5 tel qu'il renferme un tamis moléculaire zéolithique.

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0208860

TITRE DE L'INVENTION :

CATALYSEUR A BASE DE METAUX DU GROUPE VI ET DU GROUPE VIII PRESENTS AU
MOINS EN PARTIE SOUS LA FORME D'HETEROPOLYANIONS DANS LE PRECURSEUR
OXYDE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELMALEH Alfred
Chef du Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 & 4, avenue de Bois Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

HARLE Virginie ,
demeurant : 5, impasse de la Plaine - 60260 LAMORLAYE FRANCE

MARTIN Catherine,
demeurant : 27, rue de la Paix d'Utrecht - 59000 LILLE FRANCE

PAYEN Edmond,
demeurant : 12bis, rue de Bavay - 59144 JENLAIN FRANCE

LAMONIER Carole,
demeurant : 43, rue Jean Jaurès - 59280 ARMENTIERES FRANCE

BLANCHARD Pascal,
demeurant : 128, rue Roger Salengro - 62410 HULLUCH FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire
RUEIL-MALMAISON, le 31 JUILLET 2002

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
Département Brevets


Alfred ELMALEH
Chef du Département



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 621089
FR 0209840

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>PETTITI I ET AL: "Anderson-type heteropolyoxomolybdates in catalysis - 2. EXAFS study on gamma-Al₂O₃-supported Mo, Co and Ni sulfided phases as HDS catalysts"</p> <p>APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 220, no. 1-2, 25 octobre 2001 (2001-10-25), pages 113-121, XP004308368</p> <p>ISSN: 0926-860X</p> <p>page 121, paragraphe 4, dernier alinéa</p> <p>* tableau 2 *</p>	1-4, 10-13	<p>B01J23/85</p> <p>B01J29/04</p> <p>B01J23/88</p> <p>B01J23/888</p> <p>B01J27/047</p> <p>C10G45/08</p> <p>C10G49/04</p>
D,A	<p>FR 2 764 211 A (ELF ANTAR FRANCE)</p> <p>11 décembre 1998 (1998-12-11)</p>		
A	<p>EP 0 271 337 A (ASAHI CHEMICAL IND)</p> <p>15 juin 1988 (1988-06-15)</p>		
			<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p> <p>B01J</p> <p>C10G</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 février 2003		Schwaller, J-M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0209840 FA 621089**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport d recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-02-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche			Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2764211	A	11-12-1998	FR	2764211 A1	11-12-1998
			WO	9856501 A1	17-12-1998
			ZA	9804971 A	21-04-1999
EP 0271337	A	15-06-1988	CA	1305467 A1	21-07-1992
			CN	87107363 A ,B	06-07-1988
			DE	3773862 D1	21-11-1991
			EP	0271337 A2	15-06-1988
			JP	1779473 C	13-08-1993
			JP	4071577 B	16-11-1992
			JP	63270542 A	08-11-1988
			MX	167030 B	24-02-1993
			SU	1804345 A3	23-03-1993
			US	4863887 A	05-09-1989

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82